

合成炭酸カルシウム分散体のレオロジー発現機構の 解明

| | |
|--------|---|
| 著者 | 萱野 善貞 |
| 号 | 52 |
| 学位授与番号 | 3881 |
| URL | http://hdl.handle.net/10097/37597 |

| | |
|-------------|------------------------------|
| 氏 名 | かやの よしただ |
| 授 与 学 位 | 萱 野 善 貞 |
| 学位授与年月日 | 博士(工学) |
| 学位授与の根拠法規 | 平成19年9月12日 |
| 研究科、専攻の名称 | 学位規則第4条第1項 |
| 学 位 論 文 題 目 | 東北大学大学院工学研究科(博士課程)応用化学専攻 |
| 指 導 教 員 | 合成炭酸カルシウム分散体のレオロジー発現機構の解明 |
| 論 文 審 査 委 員 | 東北大学教授 栗原 和枝 |
| | 主査 東北大学教授 栗原 和枝 東北大学教授 今野 幹男 |
| | 東北大学教授 京谷 隆 |

論文内容要旨

第1章 緒言

コロイド粒子は実用的で製紙、ゴム、プラスチック、塗料、シーラント及び化粧品のような工業分野に幅広く使用されている。工業分野でコロイド粒子の付加価値を高めるために、粒子の微細化や表面修飾手法の改良が盛んに行われている。特に脂肪酸などで表面処理した合成炭酸カルシウム(PCC, 図 1a)のコロイド粒子は粘度調整剤として、塗料やシーラントなどに液体のジオクチルフタレート(DOP, 図 1b)とともによく用いられる。PCC を DOP に分散した DOP ソルは、これらのペーストソルの主成分で安定した高い粘度物性を発揮する¹⁾。Cavalier ら²⁾が PCC の DOP ソルの増粘メカニズムとして、DOP 中の PCC 濃度が増加もしくは含水量が増加すると、PCC-PCC がネットワーク構造を形成し、DOP ソルが増粘すると提案しているが、検証は行われておらず、その増粘メカニズムは未解明であった。

本研究の目的は、マクロからのアプローチとして、DOP ソルの PCC の濃度、含水量及び表面修飾の違いによる粘度変化を評価し、ミクロからのアプローチとして最近、栗原らが開発してきたナノ共振ずり測定³⁻⁵⁾を用いて、長鎖炭化水素で修飾した表面間に閉じこめられたナノメートルスケールの厚みの DOP の挙動を測定し、DOP ソルの増粘メカニズムを解明することである。

第2章 測定方法及びその原理

マクロの粘度測定には共軸円筒型の B 型回転粘度計を用いた。回転速度は 2 rpm と 20rpm で測定した。

ミクロの測定にはナノ共振ずり測定装置(図 2)を用いた。本装置は、二つの表面間に挟まれたナノメートルの厚みの液体にずりを与え、その応答を観察することで液体の粘性や液体分子の配向を調べることができる。ずりの発生には、電圧印加によるピエゾチューブの伸縮を利用し、上部ユニットを一定の角周波数 ω で水平方向に振動させる。正弦電圧(U_{in})をずり測定ユニットに印加し、上部ユニットの変位 x を静電容量プローブで出力電圧(U_{out})として

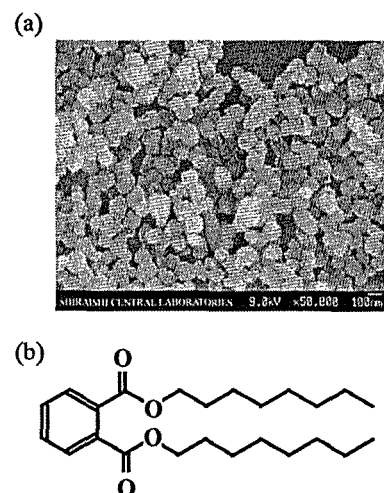


図1 (a)合成炭酸カルシウムのSEM像、(b)ジオクチルフタレートの化学構造式

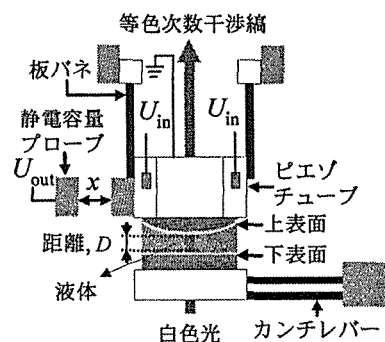


図2 ナノ共振ずり測定装置の主要部分

測定する。その角周波数 ω と上部ユニットの振動振幅(U_{out}/U_{in})をプロットして共振曲線を得る。下部ユニットは下表面を保持し、下表面を垂直方向に動かし表面間距離をナノメートルスケールで制御する。等色次数干渉縞(FECO)を利用することで表面間距離測定の分解能は 0.1 nm である。液体を挟む表面の修飾には Langmuir-Blodgett 法を用いた。

第3章 ジオクチルフタレート中合成炭酸カルシウム分散液の粘度物性

回転粘度計を用いて、脂肪酸修飾 PCC を分散した DOP ソルの濃度依存性を調べた。PCC 濃度が 0.38~0.50 (W_{PCC}/W_{DOP} ソル)のときに高く安定することが分かった。この濃度の PCC-PCC の平均粒子間距離は約 40~60 nm と計算できる。本研究では PCC の濃度が 0.43 (W_{PCC}/W_{DOP} ソル, PCC-PCC の平均粒子間距離: 約 50 nm) において、DOP ソルの粘度の表面修飾の効果と含水量依存性を調べた(図3)。ステアリン酸修飾 PCC の DOP ソルは、含水量が増えると 922~1377 ppm まで徐々に粘度増加し、1377 ppm から急激に粘度増加した。未修飾 PCC の DOP ソルは含水量が増えると 770~2121 ppm まで僅かに粘度増加し、2121 ppm から急激に粘度増加した。これらの水分依存性の大きい領域と小さい領域では、DOP ソルの増粘機構が異なると考えられる。この増粘機構の違いは、PCC の DOP ソルの剪断速度に対する剪断応力の結果からも検証できた。

一方、ステアリン酸/オレイン酸混合系(モル比 1/1)修飾 PCC の DOP ソルは含水量 1281~3108 ppm まで含水量の増加とともに少しずつ粘度増加したが、大きな水分依存性を示さなかった。本研究では DOP ソル粘度の修飾表面依存性を調べるために小さい水分依存性の領域に着目した。この領域ではステアリン酸/オレイン酸混合系修飾 PCC、ステアリン酸修飾 PCC、未修飾 PCC の DOP ソルの順で粘度が高くなった。これらの現象をミクロからのアプローチで解明する。

第4章 長鎖炭化水素修飾表面間のジオクチルフタレートのナノレオロジーと増粘性

ナノ共振ずり測定を用いて、PCC の脂肪酸修飾の効果調べた。脂肪酸(アルキル鎖長: C_{17})修飾表面と同様に長鎖炭化水素で修飾するためにジオクタデシルジメチルアンモニウムブロマイド(DODA、アルキル鎖長: C_{18})を Langmuir-Blodgett 法でマイカ表面に累積し、その表面間の DOP の挙動をナノ共振ずり測定を用いて観察した。共振ピークの位置は2つの表面が空気中で離れている場合が $\Omega_{0,SP} = 209 \text{ s}^{-1}$ 、接触している場合が $\Omega_{0,MC} = 422 \text{ s}^{-1}$ であった。DOP を表面間に注入すると、表面間距離 $D = 320.6 \text{ nm}$ の共振ピークは $\Omega_{0,SP}$ と同位置に現れ、 $D = 320.6 \sim 63.8 \text{ nm}$ で、ピーク強度が減少した。これは、DOP の粘度が増加したためである。 $D = 57.1 \text{ nm}$ で共振ピークは消え、ブロードな曲線になった。これは、DOP が $D = 57.1 \text{ nm}$ で急激に粘度増加したことを示す。この距離はマクロ測定の安定した高い DOP ソル(脂肪酸修飾 PCC)の粘度の PCC-PCC 平均粒子径間距離(40~60 nm)と一致した。一方、未修飾マイカ表面間の DOP (含水量 1164 ppm)は $D = 10.7 \text{ nm}$ 、また、DODA 修飾マ

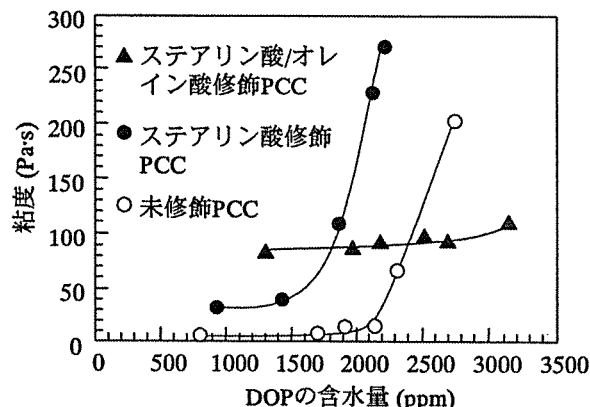


図3 DOPソルの粘度の表面修飾の効果及び含水量依存性: ステアリン酸/オレイン酸混合系はモル比が1/1である。DOPソルのPCC濃度は0.43 (W_{PCC}/W_{DOP} ソル)である。粘度測定の実験数は20 rpm。

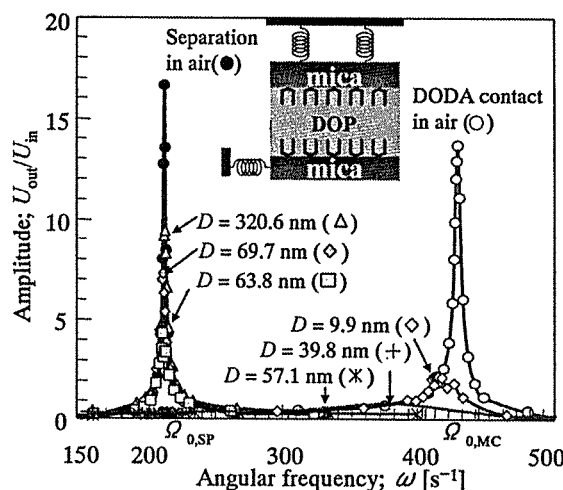


図4 ナノ共振ずり測定装置を用いたDODA修飾表面間に挟まれたDOP (含水量1164 ppm)の共振曲線

イカ表面であっても、含水量が 469 ppm の DOP は $D = 1.1$ nm にならないと、その急激な粘度増加は観測されなかった。このことから、我々は脂肪酸修飾 PCC の DOP ソルが増粘するのは、PCC-PCC 間の DOP が粘度増加するからであるということを見いだした。

第 5 章 長鎖炭化水素修飾表面間のジアルキルフタレートのナノレオロジー：アルキル鎖長の効果

アルキル鎖長の短いジメチルフタレート(DMP、アルキル鎖長： C_1)を DODA 修飾表面間に挟み、ナノ共振ずり測定を用いてアルキル鎖長依存性を調べた。 $D = 315.3 \sim 8.5$ nm に表面間を近づけると、共振ピークは $\Omega_{0,SP}$ と同位置に現れ、 D が減少するにしたがって、共振ピークの強度は僅かに低下した。そして $D = 8.5$ nm からさらに表面間を近づけると、その距離が突然に変化して D が 0.1 nm となり、共振ピークが分離側から周波数 $\Omega_{0,MC}$ (470 s^{-1}) にシフトし、空気中で DODA を接触させたときの共振ピークと重なり、ブロードな曲線が現れなかった。これは、DMP の溶媒和力(液体の構造化)がないことを示す。そして、DMP 分子は高い粘度を示さず、容易に表面間から掃き出されたためと考えられる。したがって、DOP が遠い距離から粘度増加するためには、DOP 分子の長鎖炭化水素が必要であることが分かった。

ここで、前章の DOP の粘度が増大する機構を考察した(図 5)。DODA 修飾表面間の DOP の場合、DODA の長鎖炭化水素と DOP の長鎖炭化水素が相互作用し、表面付近の DOP が図 5a のように表面に対して垂直に配向する。次に、DOP の長鎖炭化水素同士が相互作用し、DOP 分子が遠くの距離まで配向構造化し、水分子は水素結合により配向構造化を促進させる効果があると考えられる。このとき、DOP がどのような組織構造をとるのかは決定できなかったが、図のような指組構造あるいは逆ミセルが互いに組み合わせるような構造が想定される。未修飾マイカの場合、図 5b のように、マイカ表面に長鎖炭化水素が存在しないので、DOP 分子の長鎖炭化水素とマイカ表面が相互作用しない。また、DMP の場合、図 5c のように、DMP のアルキル鎖長が短いので、長鎖炭化水素が相互作用しない。したがって、両者とも長い表面間距離からの液体の粘度増加は観察できず、上記の機構を支持する結果である。次章ではこの長鎖炭化水素同士の相互作用を詳しく調べるために、長鎖炭化水素の表面密度に着目した。

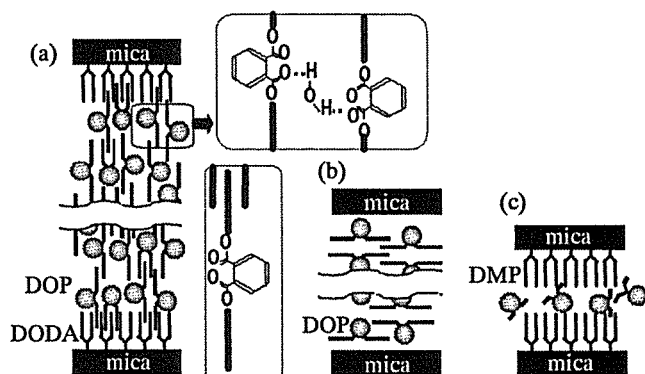


図5 修飾表面間に挟まれたDOP及びDMPの模式図：(a) DODA 修飾マイカ表面間に挟まれたDOP (含水量1164 ppm)、(b) 未修飾マイカ表面間に挟まれたDOP (含水量1164 ppm)及び(c) DODA 修飾マイカ表面間に挟まれたDMP (含水量1169 ppm)を示した。

第 6 章 長鎖炭化水素修飾表面間のジオクチルフタレートのナノレオロジー：長鎖炭化水素密度依存性

DOP をステアリン酸/オレイン酸混合系修飾表面とステアリン酸修飾表面間でナノ共振ずり測定を用いて炭化水素の表面密度依存性を調べた。まず、ステアリン酸/オレイン酸混合系修飾とステアリン酸修飾マイカ表面の長鎖炭化水素の表面密度を調べるため、表面圧(π)-分子占有面積(A)曲線と累積比からそれぞれの長鎖炭化水素空隙率を求めた。DODA は 0.47 で、これは約 2 本の表面長鎖炭化水素に対して 1 本の長鎖炭化水素の入る空間、ステアリン酸/オレイン酸混合系は 0.31 で、約 3 本の表面の長鎖炭化水素に対して 1 本の長鎖炭化水素の入る空間があることを意味する。ステアリン酸は 0 で、これは表面の長鎖炭化水素に対して 1 本の長鎖炭化水素の入る空間もないことを示す。ステアリン酸/オレイン酸混合系及びステアリン酸修飾表面間の DOP が急激に粘度増加する表面間距離を観測したところ、ステアリン酸/オレイン酸混合系が 31.0 nm、ステアリン酸が 4.4 nm であった。これらの距離を DODA も含めて大きい順に並べると、DODA (57.1 nm)、ステアリン酸/オレイン酸混合系(31.0 nm)、ステアリン酸(4.4 nm) となり、その順番は長鎖炭化水素空隙率の大きい順と一致した。DOP が長い表面間距離から粘度増加す

るには、長鎖炭化水素に空間が必要であることが分かった。本章では、長鎖炭化水素を修飾した表面間に DODA のように長鎖炭化水素の空間が十分にあれば、DOP の長鎖炭化水素が表面の長鎖炭化水素に入り込み(指組構造)、表面付近の DOP が図 6a のように表面に対して垂直に配向する。その結果、DOP が遠くの距離から粘度増加する。ステアリン酸/オレイン酸混合系修飾表面は DODA 修飾表面ほどではないが指組構造が形成され、DOP が比較的大きな表面間距離から粘度増加したと考えられる(図 6b)。一方、ステアリン酸修飾表面は、長鎖炭化水素が入る空間がほとんどなく指組構造が形成されず、DOP が短い表面間距離からでしか粘度増加できないと考えられる(図 6c)。したがって、DOP の粘度増加には表面で形成される指組構造が必要であり、指組構造を形成するには表面の長鎖炭化水素にある程度の空間が不可欠であることが分かった。本研究の第 4～6 章の結果を表 1 に示した。DOP が長い表面間距離で粘度増加する条件は、①長鎖炭化水素で修飾されていること、②DOP にある程度の水分が含まれていること、③DOP 分子が長鎖炭化水素を持つこと、④表面の長鎖炭化水素に適当な空間が必要であることが分かった。

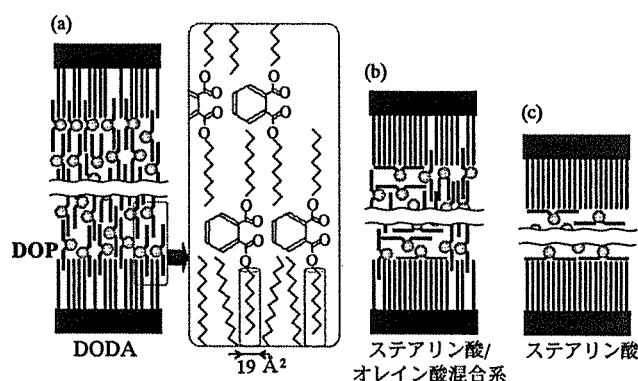


図6 長鎖炭化水素の修飾表面間に挟まれたDOP(水分量: 1164 ppm)の模式図: (a) DODA、(b) ステアリン酸/オレイン酸混合系及び(c) ステアリン酸修飾表面。

表1 修飾表面とその長鎖炭化水素空隙率と表面間の液体と含水量、そしてその液体が急激に増粘する表面間距離

| 修飾表面 | 液体 (長鎖炭化水素) | 含水量 (ppm) | 長鎖炭化水素空隙率 | 液体が飛躍的に増粘する表面間距離 (nm) |
|---------------------|-------------------------|--------------|-----------|-----------------------|
| DODA | DOP (C ₈ ×2) | 1164 | 0.47 | 57.1 |
| mica | DOP (C ₈ ×2) | 1164 | 0.47 | 10.7 |
| DODA | DOP (C ₈ ×2) | 469 | 0.47 | 1.1 |
| DODA | DMP (C ₁ ×2) | 1169 | 0.47 | - |
| ステアリン酸/ オレイン酸混合系 | DOP (C ₈ ×2) | 1164 | 0.31 | 31.0 |
| ステアリン酸 | DOP (C ₈ ×2) | 1164 | 0.00 | 4.4 |

DOPの含水量は1164 ppm、DMPの含水量は1169 ppmである。

第7章 総括

PCCの増粘メカニズム解明のためにマクロからのアプローチとして、DOPゾルの粘度物性の挙動を回転粘度計を用いて確認し、ミクロからのアプローチとして、長鎖炭化水素で修飾したマイカ表面間にDOPを挟み、表面間距離をナノメートルレベルで変えながら、DOPの粘度変化をナノ共振ずり測定で観測した。①DOPゾルの増粘はDOPの粘度増加が原因であることを見いだした。②DOPが粘度増加するためには、表面とDOP分子の長鎖炭化水素同士が指組構造を形成し、さらにDOP分子の炭化水素同士が指組構造によりDOP分子の配向構造化を増大させるというモデルを提案した。水分子は水素結合によりこの配向構造化を促進させると考えられる。このような液体の組織化による粘度増加は従来知られておらず、新奇な現象であり、学術的にも重要な発見である。これらの研究成果はPCC粒子を設計する際に有効であり、将来、さらに付加価値の高い製品を作る礎になる。炭酸カルシウムのように安価な材料でも、新しいナノ評価技術から得られた制御技術を導入し、高いパフォーマンスを発揮することで付加価値を上げることは可能である。身の回りに充分ある安価な材料の付加価値を高めていくことが今後の日本産業界にとって必要ではないかと思われる。

参考文献

- [1] 萱野善貞, 森岡功, 細井和幸, 特許 3540303, (2003). [2] Cavalier, K.; Larche, F. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, **197**, 173, (2002). [3] Dushkin, C. D.; Kurihara, K. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **106**, 262, (1997). [4] Kurihara, K. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **121**, 49, (2002). [5] Mizukami, K.; Kusakabe, K.; Kurihara, K. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **128**, 105, (2004).

論文審査結果の要旨

コロイド粒子は工業分野で幅広く使用され、特に脂肪酸などで表面処理した合成炭酸カルシウム(PCC)のコロイド粒子はシーラント等に粘度調整剤として、液体のジオクチルフタレート(DOP)とともによく用いられ、PCCをDOPに分散したDOPゾルは、シーラント等の主成分で安定した高い粘度物性を示すことはよく知られている。DOPゾルの増粘は従来PCC-PCCのネットワーク構造の形成によるものと考えられてきたが、検証はなされておらず、その増粘機構は未解明であった。本研究は、マクロからのアプローチとしてPCCのDOPゾルの粘度変化を評価し、ミクロからのアプローチとしてナノ共振ずり測定を用いて、DOPゾルの増粘機構を解明することを目的とした。当課題は実用面から重要なテーマであり、その増粘機構に関しては学術面からみても興味深い。

第3章では、まず、脂肪酸修飾したPCCのDOPゾルを回転粘度計で粘度測定し、PCCの濃度依存性を調べた。脂肪酸修飾したPCCのDOPゾルはPCC-PCC粒子間距離(約40-60 nm)で高い安定した粘度を示した。脂肪酸の種類を変えると、ステアリン酸/オレイン酸混合系>ステアリン酸>未修飾PCCの順で高い粘度を示すなど、DOPゾルの性質を明らかにした。

第4章では、ナノ共振ずり測定を用いて、PCCの脂肪酸修飾の効果を調べた。脂肪酸(C_{17})修飾PCCと同様に長鎖炭化水素で修飾するためにジオクタデシルジメチルアンモニウムブロマイド(DODA, C_{18})をLangmuir-Blodgett法でマイカ表面に累積した。この表面間のDOPの粘度挙動を観察すると、DOPは表面間距離(D)が57.1 nmのときに急激に粘度が増加することを見いだした。この距離は脂肪酸修飾PCCのDOPゾルが増粘するPCC-PCC粒子間距離と一致した。一方、未修飾表面間のDOPは短い表面間距離(10.7 nm)で粘度が増加するのみであった。したがって、脂肪酸修飾したPCCのDOPゾルが増粘するのは、PCC-PCC間のDOPの粘度が増大するためということが明らかになった。また、DOPの粘度増加にはある程度の水分が必要であることも分かった。

第5章では、ナノ共振ずり測定を用いて、DOPの粘度増加に対してDOPの長鎖炭化水素のアルキル鎖長の影響を調べた。アルキル鎖長の短いジメチルフタレート(DMP)を用い、DODA修飾表面間のDMPの挙動を観測した。DMPは粘度の増大を示さず、DOP分子の長鎖炭化水素の作用で、DOPは遠い距離から粘度増加することが分かった。したがって、DOPが増粘するには表面の長鎖炭化水素とDOPの長鎖炭化水素の相互作用が必要であることが明らかになった。

第6章では、ナノ共振ずり測定を用いて、DOPの粘度増加に対して長鎖炭化水素の表面密度依存性を調べた。長鎖炭化水素の空隙率が異なるステアリン酸/オレイン酸混合系とステアリン酸をそれぞれマイカ表面に累積し、それらの修飾表面にDOPを挟み、その粘度が急激に増加する距離を測定した。DODAを含めた表面の長鎖炭化水素空隙率とそれぞれの表面間のDOPが急激に粘度増加する表面間距離の順番は一致することが分かった。したがって、DOPの粘度増加には長鎖炭化水素のある程度の空間が必要であることが明確になった。

一連の結果から、PCCのDOPゾルの増粘機構として、まず、DOPゾルの増粘はDOPの粘度が増大するからであるということを明らかにした。その粘度増大の機構として、DOP分子の長鎖炭化水素が表面の長鎖炭化水素に入り込み(指組構造)、DOP分子が表面に対して垂直に配向し、さらにDOPの炭化水素同士が指組構造するために、大きな表面間距離からDOPが粘度増加するといったモデルを提案した。水分子は水素結合によりこの配向構造化を促進させると考えられる。このような液体の組織化による粘度増加は従来知られておらず、新奇現象であり、学術的にも重要な発見である。また、これらの研究成果は実用的にPCC粒子を設計する際に有効であり、将来、さらに付加価値の高い製品を作る礎になる。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。